

Koordinationschemie

Ungewöhnliche Bindungssituation

◆ Bemerkenswerte quadratisch-planare d^6 -Eisenkomplexe beschrieben Klüfers et al.¹⁾ Die Reaktion des Furanosemodells Anhydroerythrit mit Eisen(II)-chlorid lieferte die Verbindungen $\text{Li}_2[\text{FeL}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{FeL}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{FeL}_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{meso-Oxolan-3,4-diolat}$), deren Strukturen planare High-Spin- $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Einheiten aufweisen (Abbildung 1). Dieses seltene Strukturelement war zuvor bereits in dem Mineral Gillespit und in der Oxidkeramik SrFeO_2 gefunden worden, jedoch noch nie in einer molekularen Verbindung. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass die ungewöhnliche Kombination von planarer Struktur und High-Spin-Konfiguration im FeO_4 -Fragment ein stabiles Baumotiv ist, und nicht durch eine starre Umgebung des Zentralmetalls erzwungen wurde.

Doerrer et al. berichteten vor Kurzem über ein zweites Beispiel für die quadratisch-planare $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_4$ -Koordination sowie den ersten quadratisch-planaren High-Spin- CoO_4 -Komplex.²⁾ Auch in diesen Komplexen liegen (perfluorierte) Diolat-Liganden vor. Die Autoren führen die ungewöhnliche elektronische Struktur der Komplexe auf die spezifischen Ligandeneigenschaften zurück. Eine schwache Ligandenfeldaufspaltung, die starke π -Donorwirkung der Liganden und die Abwesenheit geeigneter Ligand-Akzeptor-Orbitale sind wesentliche Voraussetzungen dafür, dass sich die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie in Verbindung mit der High-Spin-Konfiguration ausbildet.

Eisennitride werden als Intermediate beim industriellen Haber-Bosch-Verfahren und bei der biologischen Synthese von Ammoniak durch Nitrogenase-Enzyme diskutiert. Mit einem hexadentaten, silylsubstituierten Amidoliganden stabilisierten Betley et al. ein trinukleares μ_3 -Nitrid, $[\text{LFe}_3(\mu_3\text{-N})]^-$,³⁾ das ein nucleophiles Reaktionsverhalten zeigt. Das anionische Nitrid lässt sich

durch Methylidid leicht alkylieren. Die oxidative Transferreaktion von $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{N}_3$ und Pyridin-N-oxid mit einem Trimangancluster führt dagegen zu sechskernigen $\text{Mn}_6(\mu_6\text{-E})$ -Clustern ($\text{E} = \text{N}, \text{O}$) mit interstitiellen Nitrido- bzw. Oxo-Anionen.⁴⁾

Ein tripodaler N-heterocyclischer Carbenligand stabilisiert das erste kationische Eisen(V)-nitrid (Abbildung 2a).⁵⁾ Dieses terminale Nitrid bildet bei der Umsetzung mit drei Äquivalenten Cobaltocen und 15 Äquivalenten Wasser innerhalb von Sekunden Ammoniak in hoher Ausbeute.

Ein dreizähliger PNP-Pinzettenligand stabilisiert ein reaktives Ruthenium(IV)-Nitrid (Abbildung 2b).⁶⁾ Die hohe Nucleophilie des Nitridoliganden wurde durch die ungewöhnlich NC-Kupplung mit Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen. Mit Wasserstoff bildet der Komplex Ammoniak in einer Ausbeute von 85 %. Kinetische Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass die hohe Reaktivität auf das kooperative Verhalten des Pinzettenliganden zurückzuführen ist.

N-heterocyclische Nitreniumkationen sind bereits seit geraumer Zeit bekannt. Sie wurden bisher als Liganden für Übergangsmetalle jedoch nicht beachtet, obwohl sie isostrukturell und isoelektronisch zu den ubiquitären N-heterocyclischen Carbenen sind. Gandelman et al. berichteten nun über die Synthese und die elektronische Struktur der ersten Nitreniumkomplexe mit den Metallen Ruthenium und Rhodium (Abbildung 3).⁷⁾ DFT-Rechnungen zeigen eine beachtliche Bindungsenergie ($47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die Metall-Stickstoff-Bindung, welche die Komplexe somit wesentlich stabilisiert.

Ein Ferrocenylsubstituent stabilisiert ein hochreaktives Siliciumkation mit einem ungewöhnlichen Strukturmotiv (Abbildung 4).⁸⁾ Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen zwischen Silicium, Eisen und den Kohlenstoffatomen beider

Cp-Ringe bewirken, dass sich die nahezu planare Siliciumeinheit hin zum Eisenatom abwinkelt.

Die Strukturen der ersten Palladium(0)- und Platin(0)-Komplexe von N-heterocyclischen Plumbylenen (Abbildung 5) weisen einen Winkel von zirka 125° zwischen der Ebene des Plumbylen-Hetero-

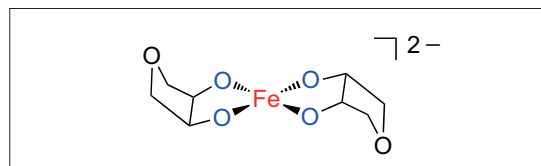


Abb. 1. Quadratisch-planarer Eisen(II)-High-Spin-Komplex.

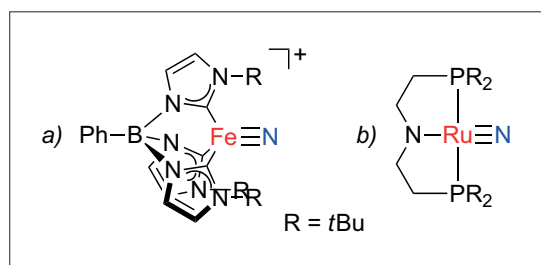


Abb. 2. Reaktive, terminale Eisen- und Rutheniumnitride.

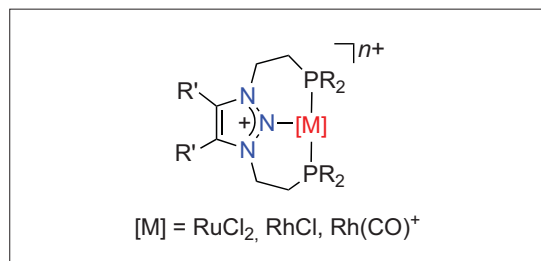


Abb. 3. Nitreniumionen als Liganden für Übergangsmetalle.

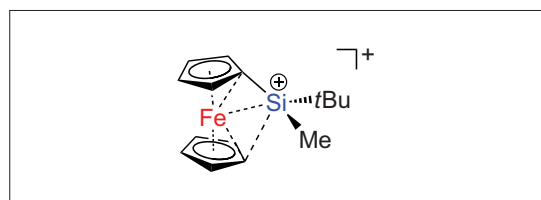


Abb. 4. Ein Übergangsmetall-stabilisiertes Siliciumkation.

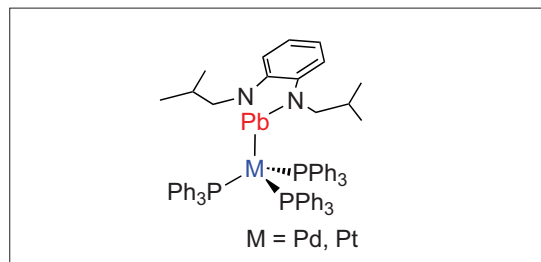


Abb. 5. N-Heterocyclische Plumbylenkomplexe mit ungewöhnlicher PbM-Bindung.

cyclus und der MPb-Achse auf.⁹⁾ Der ungewöhnliche Bindungsmodus in den Verbindungen lässt sich auf die Wechselwirkung von gefüllten Metallorbitalen von Pd bzw. Pt mit dem leeren p-Orbital des Plumbylens zurückführen.

Heterometallische Polyhydridokomplexe mit Elementen des d- und f-Blocks waren bis vor kurzem kaum bekannt. Zhou et al. berichteten nun über eine Serie von Verbindungen der Zusammensetzung Ln_4MH_n ($\text{Ln} = \text{Y, Dy, Ho}$; $\text{M} = \text{Mo, W}$; $n = 9, 11, 13$). Die Verbindungen zeigen ungewöhnliche Strukturen und werden durch sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden stabilisiert. Bemerkenswert ist auch die Fähigkeit der Moleküle, reversibel Wasserstoff aufzunehmen und abzugeben.¹⁰⁾

Molekulare Lanthanoid-Übergangsmetall-Cluster sind auch durch C-H-Bindungsaktivierung an polaren Metall-Metall-Bindungen

von Organolanthanoid-Cyclopentadienylrhenium-Komplexen zugänglich.¹¹⁾ Die in Abbildung 6 gezeigte Verbindung entstand durch die vorsichtige Thermolyse eines zweikernigen Re-Lu-Komplexes. Das zentrale Strukturelement dieses Clusters besteht aus zwei doppelt deprotonierten Cp-Liganden, zwei Rhenium- und drei Lutetiumionen. Die drei Lutetiumionen bilden ein annähernd gleichseitiges Dreieck. Quantenchemische Studien verweisen auf eine für isolierte Moleküle neuartige Bindungssituation mit polaren ReLu₂-Dreizenbindungen im Cluster.

Die Arbeitsgruppen von Hayton, Ephritikine und Little berichteten über hochvalente Uranverbindungen mit Uran-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Ein Phosphoransubstituent stabilisiert einen ungewöhnlichen Uran(IV)-Carbenkomplex (Abbildung 7a), der durch die Oxidation eines Addukts des Wittig-Reagenzes Ph_3PCH_2 mit $[\text{U}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ synthetisiert wurde.¹²⁾ Eine einfache Oxidationsstrategie lieferte den ersten Carbenkomplex von fünfwertigem Uran (Abbildung 7b).¹³⁾ Ein Komplex mit sechswertigem Uranatom und einer U-C-Doppelbindung ist durch Salzmetathese von $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$ mit dem Lithiumsalz $\text{Li}_2[\text{C}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]$ zugänglich (Abbildung 7c).¹⁴⁾

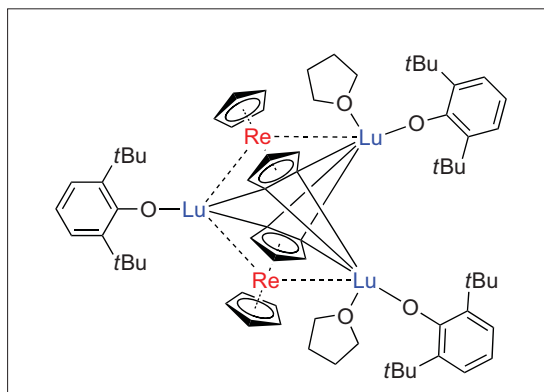


Abb. 6. Molekularer Re-Lu-Cluster.

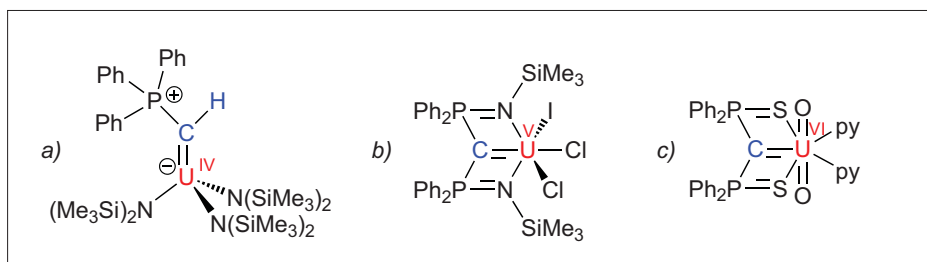


Abb. 7. Neue Verbindungen mit Uran-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

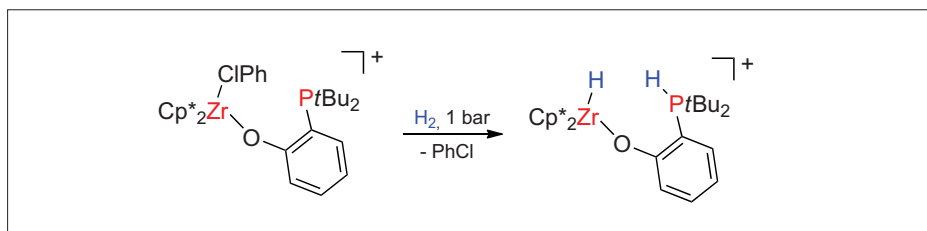


Abb. 8. Reaktion eines zirconocenbasierten intramolekularen Lewis-Paars mit Diwasserstoff.

Aktivierung kleiner Moleküle und Bindungsaktivierungen

◆ Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare (FLPs) auf der Basis von Hauptgruppenelementen erregten in jüngerer Zeit große Aufmerksamkeit. Wass und Mitarbeiter übertrugen das FLP-Konzept auf Übergangsmetallverbindungen.¹⁵⁾ Neu synthetisierte, kationische Zirconocene mit Phosphanylaryloxidliganden spalten H_2 unter milden Bedingungen (Abbildung 8). Die Verbindungen reagieren damit analog zu konventionellen FLPs. Zudem zeigen sie außergewöhnlich hohe katalytische Aktivitäten bei der Dehydrierung von Amminboran. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass derartige übergangsmetallbasierte FLPs ein großes Potenzial für die homogene Katalyse besitzen sollten.

Die katalytische Aktivität von Ruthenium- und Iridiumkomplexen bei der Oxidation von Wasser zu Disauerstoff wurde in der Vergangenheit bereits intensiv untersucht. Katalysatoren auf der Basis von 3d-Metallen wie Eisen waren hingegen bisher wenig bekannt. Fillol, Costas et al. zeigten, dass leicht zugängliche, homogene Eisenkatalysatoren die Wasseroxidation mit Turnoverraten von über 350 bis über 1000 katalysieren.¹⁶⁾ Die aktivsten Katalysatoren wurden mit neutralen N₄-Donorliganden erhalten und weisen am Eisenatom zwei freie Koordinationsstellen in cis-Position auf. Spektroskopische und kinetische Untersuchungen deuten darauf hin, dass hochvalente Eisen-Oxo-Intermediate eine Schlüsselrolle im Katalysezyklus einnehmen.

Palladium(0)-komplexe vom Typ $[\text{Pd}(\text{L})(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{N}$ -heterocyclisches Carben (NHC), $\text{L}' = \text{NHC}$ oder PR_3) sind als Oxidationskatalysatoren von Interesse.¹⁷⁾ Mit Disauerstoff bilden die Komplexe üblicherweise Peroxokomplexe der Form $[\text{Pd}(\text{L})(\text{L})(\eta^2\text{-O}_2)]$. Der paramagnetische Komplex $[\text{PdL}_2(\eta^1\text{-O}_2)_2]$ (Abbildung 9a) entsteht durch die Reaktion von $[\text{PdL}_2]$ mit O_2 bei

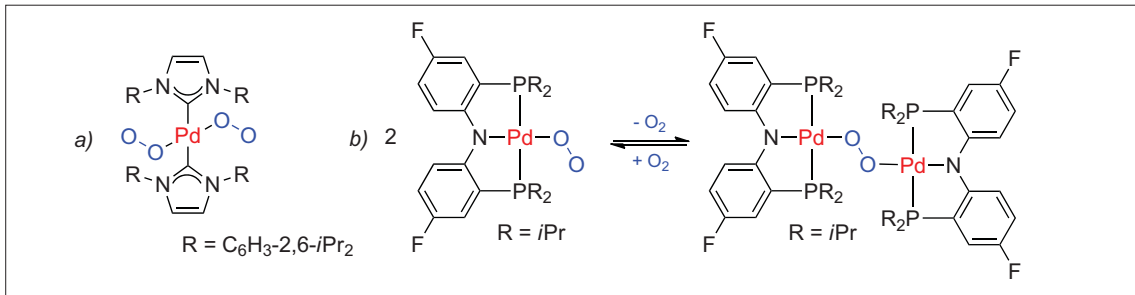


Abb. 9. Neue Superoxo- und Peroxokomplexe durch die Reaktion von Pd^0 -Precursoren mit Disauerstoff.

Raumtemperatur und zeigt einen neuen Bindungsmodus, in dem zwei terminale Superoxoliganden an das Metallzentrum binden.¹⁸⁾

Das $\text{Pd}^{\text{I}}\text{-Pd}^{\text{I}}$ -Dimer $[(^{\text{F}}\text{PNP})\text{Pd}]_2$ reagiert mit Disauerstoff ebenfalls zu einem Superoxo-Komplex, $[(^{\text{F}}\text{PNP})\text{Pd}(\eta^1\text{-O}_2)]$, wenn es dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Abhängig von der O_2 -Konzentration bildet sich als zweites Produkt der μ -Peroxokomplex $[(^{\text{F}}\text{PNP})\text{Pd}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-O}_2)\text{Pd}(^{\text{F}}\text{PNP})]$.¹⁹⁾ Beide Komplexe befinden sich im Gleichgewicht mit freiem O_2 und zeigen quadratisch-planare Pd^{II} -Atome (Abbildung 9b).

Unter Spaltung der N-N-Dreifachbindung von Distickstoff verläuft die Reduktion eines Diketiminato-Eisen(II)-Komplexes mit Kaliumgraphit unter einer N_2 -Atmosphäre (Abbildung 10). Als Hauptprodukt bildet sich ein ungewöhnlicher Vierkernkomplex mit zwei Nitridoliganden.²⁰⁾ Interessanterweise reagiert diese Verbindung bereits bei Standardbedingungen mit H_2 unter Freisetzung von Ammoniak in 42 % Ausbeute.

Auch im vergangenen Jahr wurden neue Strategien zur Aktivierung von weißem Phosphor durch reaktive Übergangsmetallkomplexe erprobt. Die Umsetzung von P_4 mit dem Chrom(I)-dimer $[\text{Cr}_2(\mu\text{-L})_2]$,

das eine formale Chrom-Chrom-Fünfachbindung aufweist, liefert mit 97 % Ausbeute einen Dichromkomplex mit dem seltenen *cyclo-P*₄²⁻-Liganden (Abbildung 11).²¹⁾ Die Molekülstruktur zeigt einen neuen Koordinationsmodus, bei dem erstmals ein terminaler, planarer Tetraphosphorligand zwei Metallatome auf derselben Seite der P_4 -Ebene bindet. Die Reaktion mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ führt zu Koordination einer einzelnen $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit an den P_4 -Liganden.

Ein viel versprechender Ansatz für die P_4 -Aktivierung ist es, reaktive anionische Komplexe umzuset-

zen. Mit der Cp^*Fe^- -Quelle $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^4\text{-Naphthalin})]$ ist die Synthese ungewöhnlicher anionischer Polyphosphidokomplexe möglich (Abbildung 12a), bei denen sowohl der Abbau als auch der Aufbau von P_4 zu einem P_3 -Gerüst bzw. einem P_7 -Käfig beobachtet wird.²²⁾

Der Eisen(III)-Hydridokomplex $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-H})_2]_2$ reagiert mit weißem Phosphor unter Eliminierung von H_2 und Bildung des Komplexes $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu\text{-P}_4)]$ als einzigem phosphorhaltigen Produkt (Abbildung 12b).²³⁾ Sowohl im Festkörper als auch in Lösung zeigt die Verbindung eine ungewöhnliche,

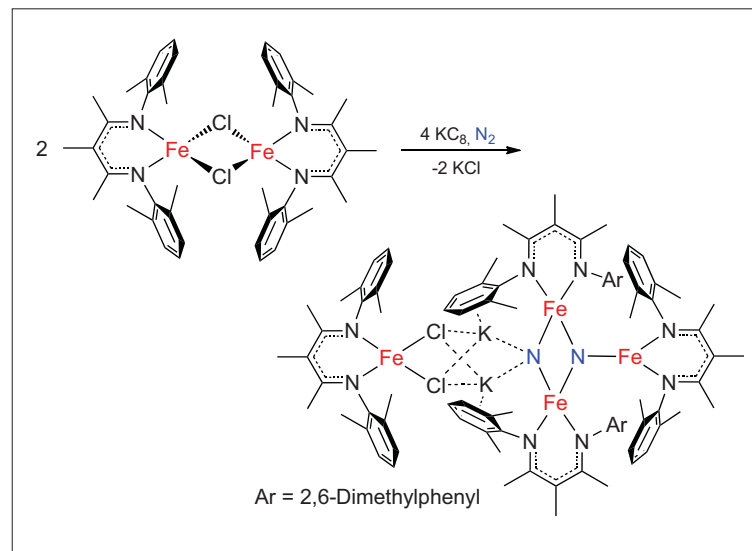


Abb. 10. Eisenvermittelte Reduktion und N-N-Dreifachbindungsspaltung von Distickstoff.

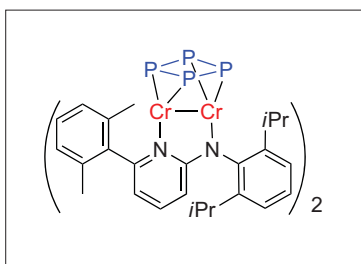


Abb. 11. Terminaler *cyclo-P*₄²⁻-Ligand in einem Dichromkomplex

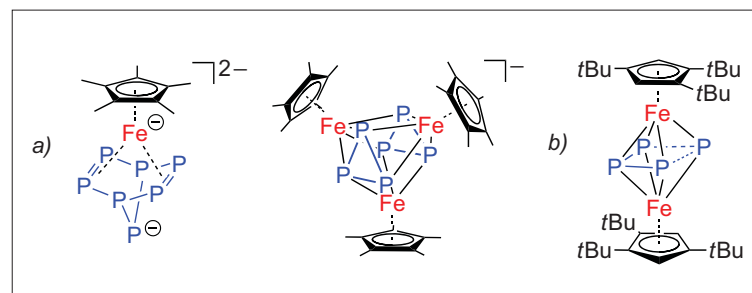


Abb. 12. Neue Polyphosphido-Eisenkomplexe.

drachenförmig verzerrte P_4 -Einheit. Der bei Zimmertemperatur stabile Komplex ist somit ein Isomer des bekannten *cis*-Tetraphosphabutadienkomplexes $[(Cp^*Fe)_2(\mu-\eta^4:\eta^4-P_4)]$.

Eisenhydride erregten im vergangenen Jahr Aufmerksamkeit als effiziente Katalysatoren für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Selbst lange bekannte Verbindungen können überraschend katalytisch aktiv sein. So erwiesen sich die Komplexe $[FeH(H_2)(PP_3)]X$ und $[FeH(PP_3)][BF_4]$ ($PP_3 =$

$P(CH_2CH_2PPh_2)_3$; $X = BF_4, BPh_4$)²⁴⁾ als effiziente Katalysatoren für die Dehydrierung von Ameisensäure.²⁵⁾ Die H_2 -Freisetzung erfolgt nahezu bei Normalbedingungen. Im Gegensatz zu konventionellen Katalysatorsystemen sind keine Hilfsbasen oder sonstige Additive nötig.

Die homogene Hydrierung von Ketonen unter milden Bedingungen vermittelt der Pinzettenkomplex $[(PNP)FeBrH(CO)]$ (Abbildung 13).²⁶⁾ Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen kooperativen Mechanismus unter Ligan-

denbeteiligung. Ein verwandter Dihydrido-Eisenkomplex katalysiert die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid und Hydrogencarbonaten bei bemerkenswert niedrigen Wasserstoffpartialdrücken von unter 10 bar.²⁷⁾ Der Katalysator erreicht damit eine ähnliche Effizienz wie einige der besten Edelmetallkatalysatoren.

Neue Ergebnisse wurden bei der stöchiometrischen, übergangsmetallvermittelten Aktivierung und Funktionalisierung von Kohlenstoffdioxid erzielt. CO_2 -Addition an den heterobimetallischen Komplex $[Co(iPr_2PNMes)_3Zr(THF)]$ liefert den Carbonyl-Oxo-Komplex $[(OC)Co(iPr_2PNMes)_2(\mu-O)Zr(iPr_2PNMes)]$ (Abbildung 14).²⁸⁾ Der Komplex lässt sich durch die Reduktion mit Natrium oder $PhSiH_3$ weiter funktionalisieren.

Reversibel bindet CO_2 an den in Abbildung 15 gezeigten anionischen Titan(IV)-Oxokomplex.²⁹⁾ Dabei entsteht ein isolierbarer Carbonatkomplex, der durch die Umsetzung mit Elektrophilen wie Me_3SiOTf funktionalisiert werden kann.

Die Aktivierung von CO_2 und CS_2 gelingt durch die Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung des Uran(III)-Alkyl-Komplexes $[Tp^*_2U(CH_2Ph)]$ ($Tp^* =$ Hydrotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-borat, Abbildung 16).³⁰⁾ Durch die Zugabe von Me_3SiX ($X = Cl, I$) zum gebildeten Insertionsprodukt

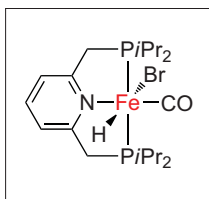


Abb. 13. Ein hocheffizienter Eisenkatalysator für die homogene Hydrierung von Ketonen.

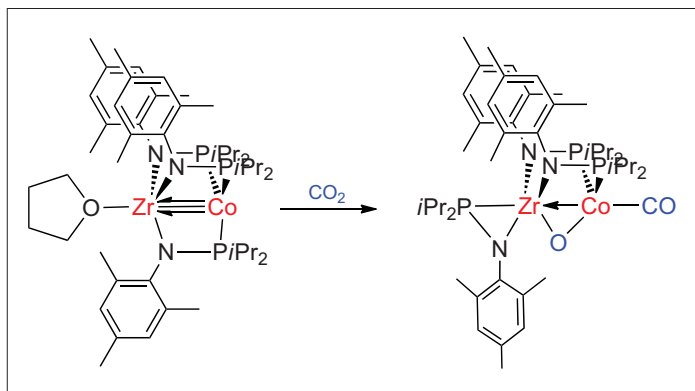


Abb. 14. CO_2 -Aktivierung durch einen heterobimetallischen Zr/Co-Komplex.

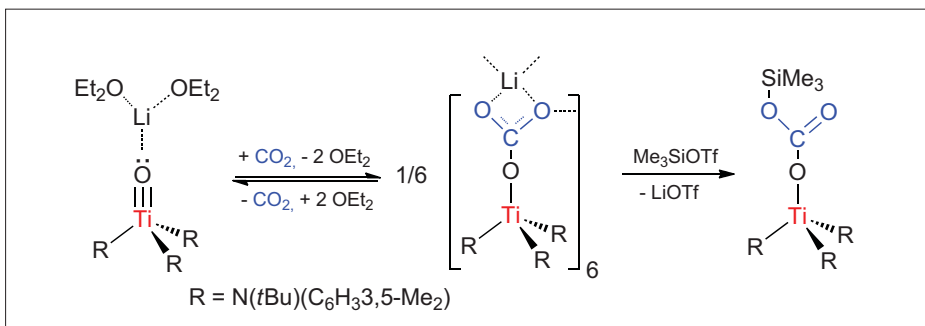


Abb. 15. Reversible Bindung und Funktionalisierung von CO_2 an einem nucleophilen Titan-Oxo-Komplex.

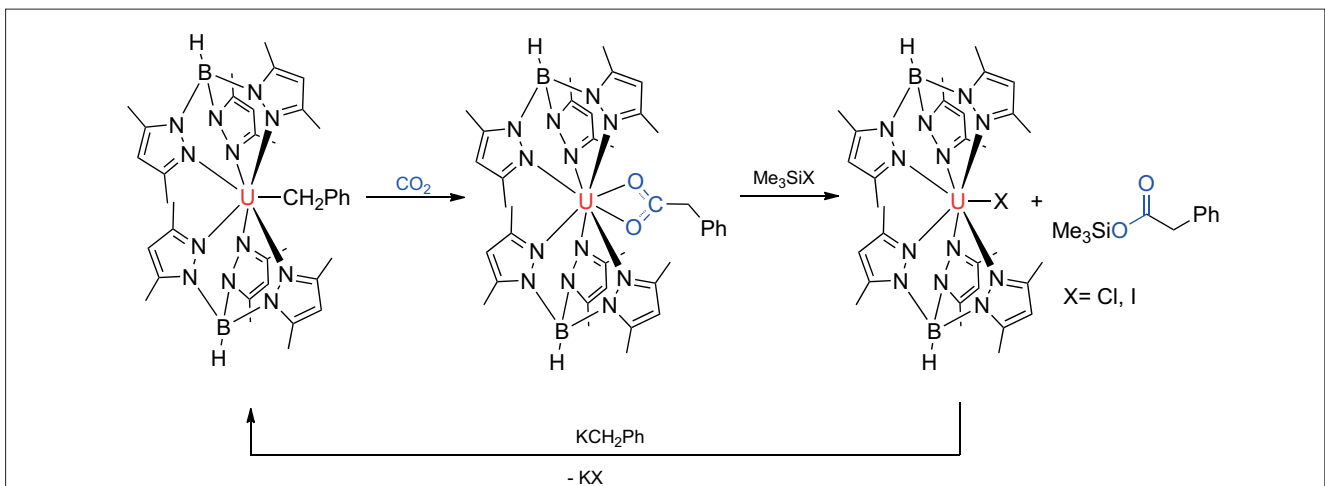


Abb. 16. Funktionalisierung von Kohlenstoffdioxid durch Verwendung eines Uran(III)-Komplexes.

$[\text{Tp}^*_2\text{U}(\kappa^2\text{-OC(O)CH}_2\text{Ph})]$ wird der Silylester $\text{Me}_3\text{SiOC(O)CH}_2\text{Ph}$ freigesetzt. Das auf diese Weise erhaltene Monohalogenid $[\text{Tp}^*_2\text{UX}]$ kann in den Ausgangskomplex überführt und mehrere Male wiederverwendet werden.

Die Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit einem zweikernigen Uran(IV)-Enolatkomplex mit sechszähligen makrocyclischen Triazacyclononan-Liganden (Abbildung 17) ist ein weiterer ungewöhnlicher Weg zur CO_2 -Funktionalisierung.³¹⁾ Der verwendete zweikernige Enolatkomplex wurde durch die Umsetzung einer Uran(III)-Vorstufe mit einem Diketon erzeugt.

Auch als Lösungsmittel ist Kohlenstoffdioxid nach wie vor interessant. So erwies sich die Verwendung von superkritischem CO_2 als Erfolgsrezept für die C-H-Bindungsaktivierung von Methan.³²⁾ Silberkomplexe mit perfluorierten Indazolyboratliganden katalysieren die Reaktion von CH_4 mit Ethyldiazoacetat ($\text{N}_2\text{CHCOOEt}$) in einem $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ -Gemisch. Unter optimierten Bedingungen entsteht Ethylpropionat in 19 % Ausbeute.

Cloke und Mitarbeiter berichteten über die Umwandlung von Synthesegas (CO/H_2) durch einen metallorganischen Uran(III)-Komplex.³³⁾ Unter milden Bedingungen liefert die Reaktion von $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\{\text{Si}i\text{Pr}_3\text{-1,4}\}_2)(\eta^5\text{-Cp}^*)]$ mit CO und H_2 den Methoxidkomplex $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\{\text{Si}i\text{Pr}_3\text{-1,4}\}_2)(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{OMe}]$ (Abbildung 18). Die Methoxyverbindung reagiert glatt mit Me_3SiOTf unter Freisetzung von $\text{Me}_3\text{SiOCH}_3$ und Bildung des Uran(IV)-triflats $[\text{U}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\{\text{Si}i\text{Pr}_3\text{-1,4}\}_2)(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{OTf}]$, das durch die Reduktion mit Kaliumamalgam rezyklierbar ist.

Ein vierzähliger Tris(phosphanylsilyl)-Ligand ($\text{Si}i\text{Pr}_3 = [\text{Si}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{P}i\text{Pr}_2)_3]$) stabilisiert eine Serie isostrukturierter Eisencarbonylkomplexe $[(\text{Si}i\text{Pr}_3)\text{Fe}(\text{CO})]^{-0/+}$, in denen das Metallatom die formalen Oxidationsstufen Fe^0 , Fe^I und Fe^{II} aufweist.³⁴⁾ Die Silylierung der terminalen Fe^0 -Spezies $[(\text{Si}$

$\text{P}i\text{Pr}_3)\text{Fe}(\text{CO})]^-$ ergibt den strukturell sehr ungewöhnlichen Carbin-komplex $[(\text{Si}i\text{Pr}_3)\text{Fe}(\text{COSiR}_3)]$ (Abbildung 19) mit der kurzen Fe-C-Bindung von zirka 1,67 Å. Spektroskopische Untersuchungen und DFT-Rechnungen verweisen auf eine ausgeprägte π -Akzeptorfähigkeit des Carbinliganden, der somit dem Fischer-Typ angehört.

Der Komplex $[\text{Ir}(\text{BINOR-S})(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{BAR}^F_4$ bildet im Festkör-

per ein reversibles Gleichgewicht zwischen einem C-C- $\sigma\text{-Ir}^{III}$ -Komplex und einem Bis(alkyl)- Ir^V -Komplex (Abbildung 20).³⁵⁾ Letzterer Komplex entsteht bei der oxidativen Addition der C-C-Bindung des $\sigma\text{-Ir}^{III}$ -Komplexes an das Iridiumatom. Die Verbindung ist damit das erste Beispiel für eine σ -Koordination und reversible Aktivierung einer C-C-Einfachbindung. →

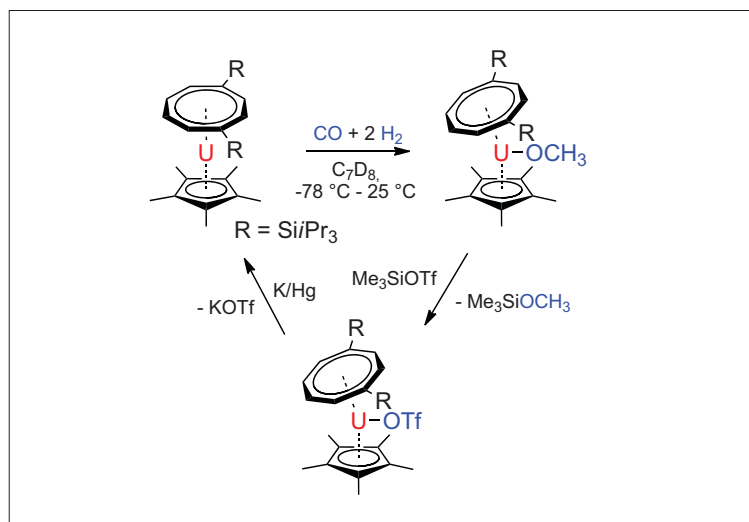


Abb. 17. Uranvermittelte Reaktion von CO_2 mit einem Diketon-Enolat.

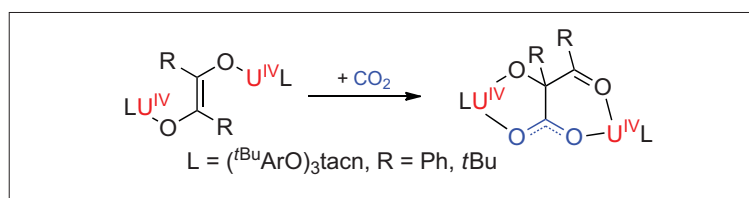


Abb. 18. Übergangsmetallvermittelte Umwandlung von Synthesegas in Methoxid.

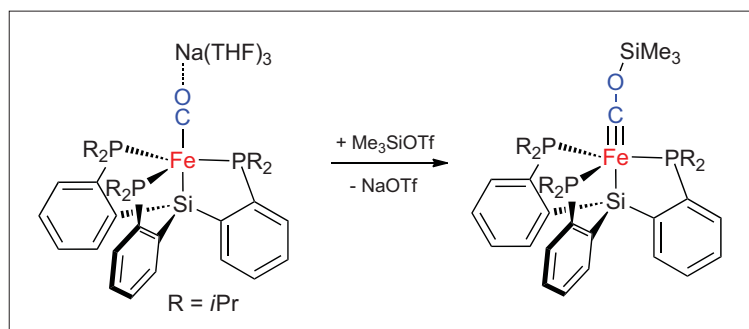


Abb. 19. Terminaler Eisencarbinkomplex durch Silylierung einer Carbonyls.

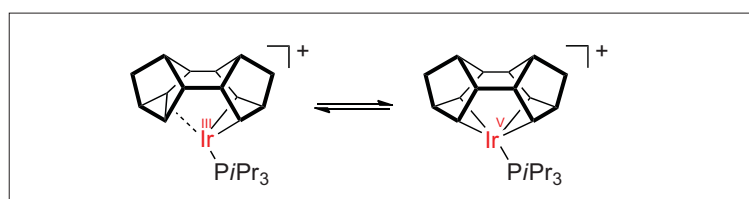


Abb. 20. Reversible C-C-Aktivierung in einem Iridiumkomplex.

Die außergewöhnlich hohe Bindungsenergie macht es schwierig, C-F-Bindungen zu spalten. In der Vergangenheit wurde bereits die oxidative Addition von Vinyl- und Aryl-C-F-Bindungen an Übergangsmetallatome beschrieben. Kürzlich berichteten Goldman et al. erstmals über

die Addition von C(sp³)-F-Bindungen an ein Iridiumatom.³⁶⁾ Der Mechanismus dieser außergewöhnlichen Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine reversible C-H-Bindungsspaltung im ersten Schritt, gefolgt von einer α -Fluor- und einer Hydridwanderung (Abbildung 21).

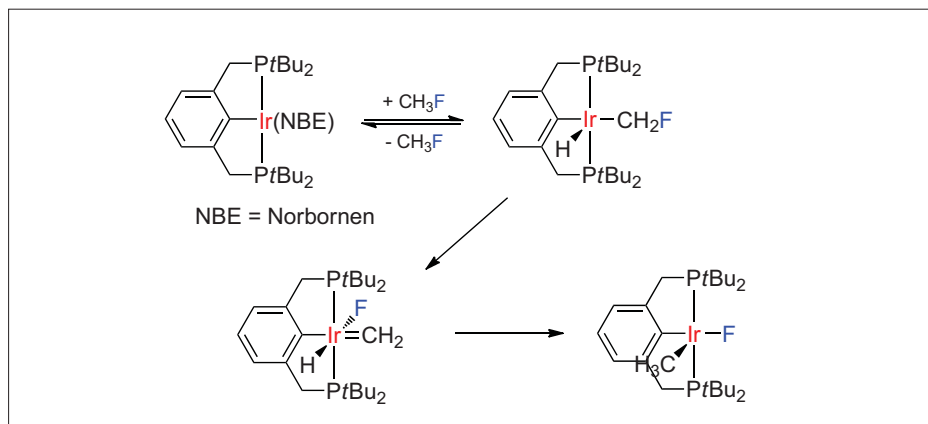


Abb. 21. Postulierter Reaktionsmechanismus für die oxidative Addition von CH₃F an einen PCP-Pinzettenkomplex von Iridium.

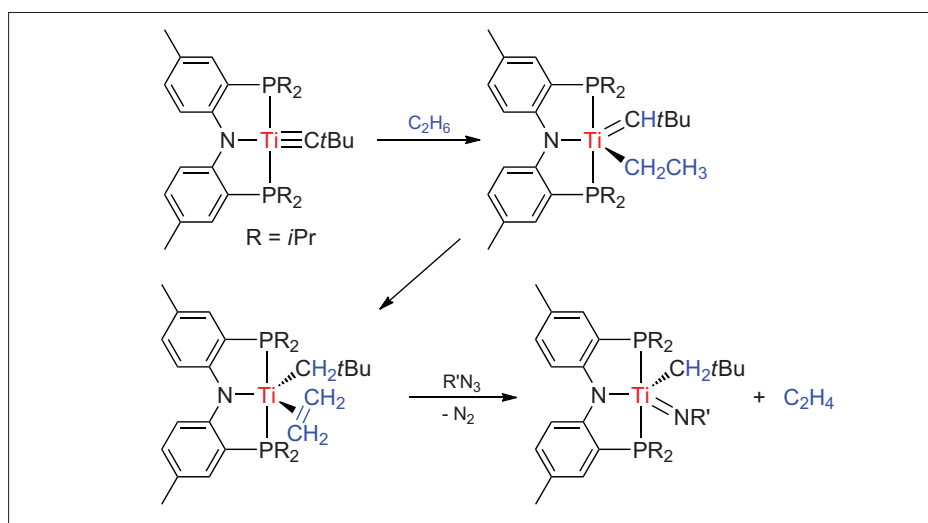


Abb. 22. Dehydrierung von Ethan in der Koordinationssphäre von Titan.

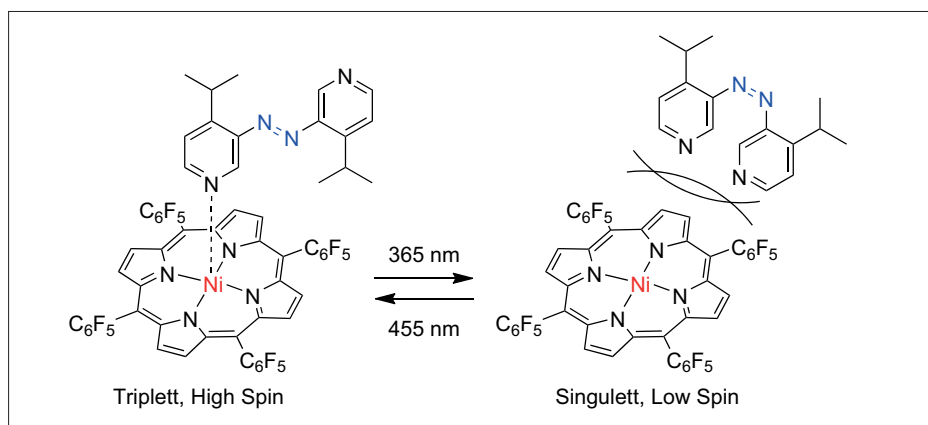


Abb. 23. Die axiale Assoziation und Dissoziation eines photoisomerisierbaren Pyridinliganden erlaubt das reversible Schalten eines Nickelporphyrinkomplexes zwischen einer paramagnetischen und einer diamagnetischen Form.³⁹⁾

Weiterhin ermöglichten Iridium-Pinzettenkomplexe erstmals die homogenkatalytische Umwandlung von *n*-Alkanen in Alkylaromaten bei relativ milden Bedingungen von 165 °C.³⁷⁾ Beispielsweise wird *n*-Oktan in einer Gesamtausbeute von 86 % in *ortho*-Xylol und Ethylbenzol umgewandelt. Technisch wird die Dehydroaromatisierung von Alkanen üblicherweise mit heterogenen Katalysatoren bei Temperaturen von 500 bis 700 °C durchgeführt.

Mindiola et al. berichteten über die Umwandlung von Ethan in Ethen bei Raumtemperatur durch den transienten Alkyldinkomplex [(^{Me}CNP)TiCtBu] (Abbildung 22).³⁸⁾ Im ersten Schritt erfolgt die Aktivierung einer C-H-Bindung von Ethan, gefolgt von einem β -H-Transfer von der resultierenden Ethylgruppe zum benachbarten Alkydenliganden. Aus dem so gebildeten Ethenkomplex lässt sich das Ethen oxidativ durch Umsetzung mit organischen Aziden freisetzen.

Supramolekulare Koordinationschemie

◆ Die Kombination von funktionellen Koordinationsverbindungen mit anderen, nicht kovalenten Bindungskonzepten bereichert seit Jahren die supramolekulare Chemie mit neuartigen, großen aber diskreten sowie makroskopisch organisierten Systemen. Diese versprechen Anwendungen in der molekularen Elektronik, Katalyse und bei der Synthese intelligenter optischer und magnetischer Materialien zu finden.

Jedoch geben auch recht kleine Systeme, die verschiedene kontrollierbare Funktionseinheiten auf engem Raum vereinen, oft reizvolle Einblicke in die Möglichkeiten der Steuerung von (elektronischer) Struktur und Reaktivität über supramolekulare Mechanismen. So demonstrierten Herges et al. kürzlich den Einfluss von einfachen Pyridinliganden, die Teil einer photoschaltbaren Azoverbindung sind, auf den elektronischen Spinzustand eines Ni^{II}-Porphyrinkomplexes (Abbildung 23).³⁹⁾ Quadra-

tisch-pyramidal koordiniertes Ni^{II} mit einem Pyridinliganden in axialer Position liegt paramagnetisch vor (High-Spin, $S = 1$). Spinpaarung unter Bildung eines diamagnetischen Low-Spin-Komplexes lässt sich dagegen durch Entfernen des axialen Liganden erzwingen. Letzteres wurde hier elegant durch die UV-induzierte Isomerisierung der schlanken *trans*-Azoverbindung in das sterisch anspruchsvollere *cis*-Isomer erreicht.

Kume und Nishihara stellten ein System vor, in dem sie einen Redoxprozess nutzten, um eine Bewegung auszulösen (Abbildung 24). Im reduzierten Zustand dirigieren sterische Faktoren den Ferrocen-substituenten am bistabilen Rotor recht nahe über den tetraedrisch koordinierten Cu^I-Komplex. Nach Oxidation zum Ferroceniumkation dreht die nun entstandene elektrostatische Abstoßung den Rotor um 180°. Der Vorgang ist reversibel schaltbar und verspricht Nutzen für molekulare Schalter und Motoren.⁴⁰⁾

Bei metallorganischen Gerüstverbindungen (metal organic frameworks, MOFs) und verwandten porösen Materialien geht der Trend in Richtung funktionaler und stimuli-responsiver Systeme. Filinchuk et al. stellten zwei neue Polymorphe des Magnesiumborhydrids vor, die sich zur reversiblen Gasspeicherung nutzen lassen. Das poröse γ -Mg(BH₄)₂ (Porenvolumen 0,6 mL·g⁻¹) speichert bei einer inneren Oberfläche von 1160 m²·g⁻¹ mit 17,4 Gewichtsprozent recht große Mengen Wasserstoff. Davon liegt ein Teil chemisch gebunden in den BH₄-Einheiten, ein anderer Teil physikalisch gebunden im porösen Netzwerk vor.⁴¹⁾

Pinkowicz und Sieklucka zeigten, dass die in zwei Schritten ablaufende De-/Rehydratation eines porösen Netzwerks der Zusammensetzung {[Mn^{II}(pyridazin)(H₂O)₂][Mn^{II}(H₂O)₂][Nb^{IV}(CN)₈·2H₂O]_n zur reversibel schaltbaren Änderung der magnetischen Eigenschaften (kritische Temperatur T_c) genutzt werden kann.⁴²⁾

Ohkoshi et al. dagegen nutzten Licht, um das magnetische Verhalten eines ausgedehnten Spin-Crossover-Magneten in Form eines MOFs über den Light-Induced-Excited-Spin-State-Trapping(Liesst)-Effekt zu schalten.⁴³⁾ Unterhalb einer Temperatur von 20 K lässt sich im cyanidverbrückten Fe^{II}-Nb^{IV}-System der Low-Spin-Zustand an den Eisenzentren durch Licht in einen metastabilen High-Spin-Zustand umwandeln. Dies führt über Superaustauschmechanismen zu einer ausgedehnten ferrimagnetischen Ordnung im Festkörper.

Evans und Long stellten diskrete, zweikernige Einzelmolekülmagneten auf der Basis von Lanthanoid(III)-Kationen (Gd^{III} oder Dy^{III}) vor. In diesen bewirkt eine μ - η^2 : η^2 -N₂³⁻-Radikalbrücke einen außergewöhnlich starken magnetischen Austausch (Abbil-

dung 25).⁴⁴⁾ Bei einer Änderungsrate der Magnetfeldstärke (sweep rate) von 0,08 T·s⁻¹ zeigt die Dysprosium(III)-Verbindung dabei eine rekordverdächtige Blocking-Temperatur von 8,3 K. Dies lässt sich auf den Radikalcharakter der N₂³⁻-Brücke zurückführen, im Vergleich zu Derivaten mit einer nicht-radikalischen N₂²⁻-Brücke.

Aus der Chemie der großen, diskreten Metall-Chalkogenat-Clusterverbindungen gibt es wieder über einige interessante Strukturen zu berichten. So stellen Che et al. auf Ruthenium und Osmium basierende sechs- und achtkernige Ringe vor, die aus doppelt thiolato- oder selenato-kantenverbrückten Oktaedern (mit endständigen Carbonylliganden) bestehen. Insbesondere die Achtringe zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität in Abwesenheit von Chelatliganden

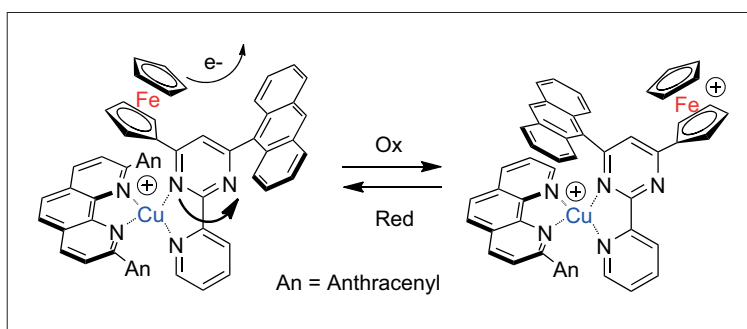


Abb. 24. Ein bistabiler Rotor kann durch Redoxprozesse an der Ferroceneinheit reversibel zwischen zwei Zuständen geschaltet werden.⁴⁰⁾

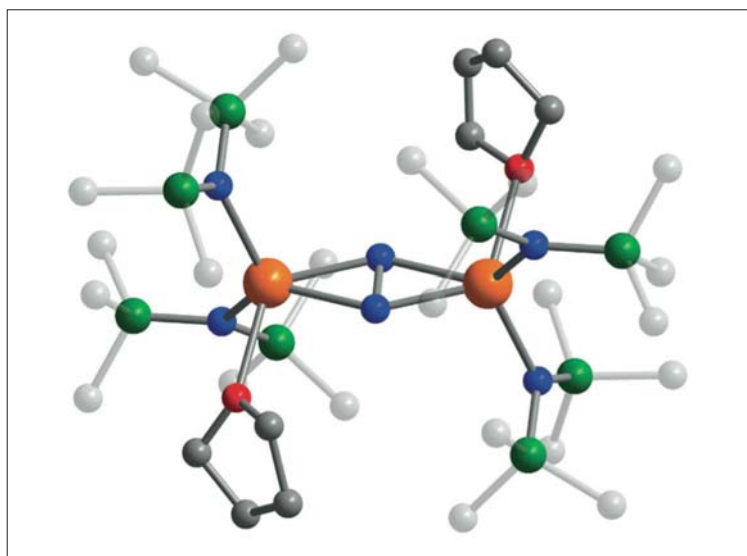


Abb. 25. Einkristallstruktur des μ - η^2 : η^2 -N₂³⁻-verbrückten [((Me₃Si)₂N)₂Gd(THF)]₂(μ - η^2 : η^2 -N₂)⁻-Anions im zweikernigen Einzelmolekülmagneten (Gd: orange, N: blau, Si: grün, O: rot, C: grau).⁴⁴⁾

oder Templaten in der Ringmitte aus. Die kleineren Sechsringe wurden als gute Wirtsverbindungen für Cu^{I} - oder Ag^{I} -Ionen identifiziert.⁴⁵⁾

Über die sukzessive Synthese hochsymmetrischer Polyoxovanadat-Käfige mit $\{\text{V}_{16}\text{As}_8\}$ -, $\{\text{V}_{16}\text{As}_{10}\}$ -, $\{\text{V}_{20}\text{As}_8\}$ - und $\{\text{V}_{24}\text{As}_8\}$ -Kernstrukturen und Vanadium in den Oxidationsstufen IV und V auf Basis von templatbildenden, oktaedrischen $[\text{X}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]$ -Clustern ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , $n = 2, 4, 6$) berichteten Schmitt et al.⁴⁶⁾ Besonders faszinierend ist dabei die Struktur von $\text{Cl}_6@[\text{V}_{24}\text{As}_8]$. Darin ist ein platonischer Cl_6 -Oktaeder von einer archimedischen Hülle von sechs arsonatverbrückten, quadratischen $\{\text{V}_4\text{O}_8\}$ -Einheiten umgeben (Abbildung 26).

Ward und Mitarbeiter stellten riesige selbstassemblierte, archimedische Käfige vor, die aus 20 Ionen (Guanidinium, Nitrat und Hexa-(4-Sulfonatophenyl)benzol) bestehen und von 72 Wasserstoffbrü-

ckenbindungen zusammen gehalten werden.⁴⁷⁾ Die Käfige nehmen zahlreiche Gastmoleküle auf: von kleinen organischen Verbindungen über tetraedrische Tetrachlorometallate des Cobalts, Eisens und Kupfers bis zu Clusteranionen wie dem Keggin Anion $[\text{Mo}_{12}\text{PO}_{40}]^{3-}$ und dem würfelförmigen $[\text{Hg}_8\text{I}_{20}]^{4-}$.

Sphärische, polyprotische Makroionen der Zusammensetzung $[(\text{Linker})_{30}(\text{Pentagon})_{12}] \equiv \{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]_{30} \{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$ oder Cr^{III}) lagern sich in wässriger Lösung zu großen, lösungsmittelgefüllten brombeerartigen Überstrukturen zusammen. Müller et al. bereicherten die Chemie dieser Keplerate um einen verblüffenden Effekt: Werden die monomeren, strukturell fast identischen Eisen(III)- und Chrom(III)-basierten Keplerate bei einem bestimmten pH-Wert in Wasser gemischt, so entsteht eine Lösung, die ausschließlich eine Mischung homometallischer „Brom-

beeren“ auf Eisen- oder Chrombasis enthält – es gibt keine Anzeichen dafür, dass sich eine gemischte Spezies bildet.⁴⁸⁾

Eine zigarrenförmige, metallorganische Nanokapsel aus zwei Halbschalen mit dreizähliger Symmetrie erhielten Scheer et al. aus Cp^*Fe -stabilisierten *cyclo*- P_5 -Einheiten und Kupfer(I)-Chlorid, wenn letzteres im Unterschuss verwendet wurde (um der Bildung von ähnlichen, bereits beschriebenen ballartigen Käfigen entgegen zu wirken).⁴⁹⁾ Jede Halbschale besteht dabei aus zehn CuCl - und neun Cp^*FeP_5 -Einheiten. Die Kapsel enthält zwei weitere Cp^*FeP_5 -Moleküle als Gäste, die selbst keine Koordination zu den umgebenden Kupferionen eingehen. Vermutlich fungieren sie als Templat für die Bildung dieser ungewöhnlichen Struktur (Abbildung 27). Der Vergleich mit einer Arbeit von Less, Wood und Wright liegt hier nahe. Die Autoren stellten kürzlich die Synthese fullerenartiger, metallorganischer Netzwerke auf Basis natriumkoordinierender Pentacyanocyclopentadienyl-Liganden vor.⁵⁰⁾ Der kompliziert aufgebaute, aus verschiedenen Käfigsubstrukturen bestehende Festkörper der Zusammensetzung $[\text{Na}_{46}\text{Ligand}_{48}][\text{Na}_2]$ (plus eingelagerte Lösungsmittelmoleküle) ist von nicht kreuzenden Kanälen in allen drei Raumrichtungen durchzogen.

Klett und Mulvey stellten metallorganische Quadrate der Zusammensetzung $[\{\text{Li}(\mu\text{-TMP})\text{Li}(\mu\text{-Cp})\}_4]$ (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperid) dar. Darin bilden die verbrückenden TMP-Einheiten die Ecken und die linear ($\text{Li-Cp}_{\text{Ringmitte}}\text{-Li}$) aufgespannten Cyclopentadienyl-einheiten die Kanten.⁵¹⁾ Darüber hinaus ergab die Zugabe eines Überschusses an *n*-Butyllithium unter Bildung von *n*-Butan und einfacher Deprotonierung aller vier Cp -Brücken einen ungewöhnlichen Wirt-Gast-Komplex. In diesem ist ein $(n\text{-Bu})_2\text{Li}_6$ -Oktaeder in der Mitte der quadratischen Ringverbindung verkapselt und die nach

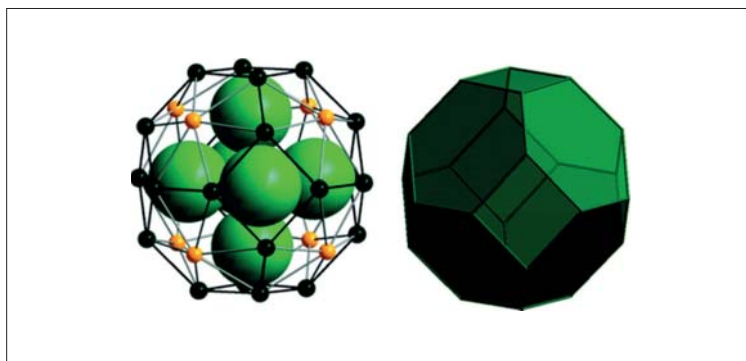


Abb. 26. Die Struktur des $\text{Cl}_6@[\text{V}_{24}\text{As}_8]$ -Clusters besteht aus einem (platonischen) Cl_6 -Oktaeder inmitten eines (archimedischen), abgestumpften Oktaeders.⁴⁶⁾ Cl: grün, V: schwarz, As: gelb, Sauerstoffatome und Phenylliganden (am Arsen) nicht dargestellt.

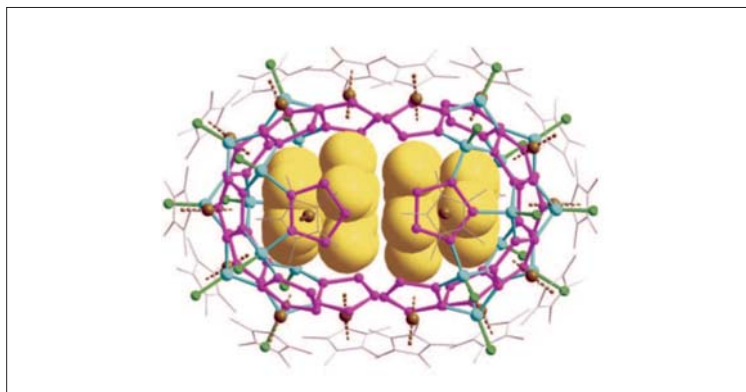


Abb. 27. Zwei Halbschalen auf Basis von Cp^*FeP_5 -verbrückten CuCl -Zentren finden sich zu einer zigarrenförmigen Kapsel zusammen, die wiederum zwei (nicht weiter koordinierte) Cp^*FeP_5 -Einheiten als Gäste enthält.⁴⁹⁾

innen ragenden, deprotonierten sp^2 -Kohlenstoffe der Cp-Brücken ersetzen die vier im Vergleich zur Eduktstruktur fehlenden Butylreste.

Eine fünfkernige Sandwichstruktur aus fünf Lithiumkationen, die etwas außerhalb der Ringmitte zwischen den jeweils fünf Sechsringen zweier Corannulen-Tetraanionen eingequetscht sind, stellten Petrukhina et al. vor.⁵²⁾ Diese Struktur war sowohl im einkristallinen Zustand als auch in Lösung (^7Li -NMR-Spektroskopie) charakterisierbar. Sie erwies sich überraschenderweise als so stabil, dass selbst der Zusatz von Kronenethern wie 12-Krone-4 nur die äußeren Lithiumkationen chelatisiert, nicht aber die Sandwichstruktur antastet (Abbildung 28).

Bei der Templatsynthese großer Ringe ist insbesondere der riesige, 12-gliedrige Oligoporphyrinring von Anderson et al. erwähnenswert. Er ließ sich über eine geschickte Strategie mit scheibenförmigen Templaten darstellen, von denen eigentlich die Bildung nur halb so großer Ringe zu erwarten gewesen wäre.⁵³⁾ Möglich werden die doppelt so großen Ringe, wenn das hexafunktionale Templat mit linearen Zink-Porphyrin-tetrameren gemischt wird, von denen sich nur eines vollständig an das Templat schmiegen kann und sich dann zwei dieser [(hexafunkt. Templat)₁(Tetramer)₁] Komplexe über ein weiteres Tetramer zu einem achtförmigen Komplex [(hexafunkt. Templat)₂(Tetramer)₃] nach dem Prinzip des „kleinsten gemeinsamen Vielfachen“ verbinden. Palladiumkatalysierte oxidative Kupplung der endständigen Alkine und Entfernen beider Template ergibt schließlich den Zwölferring in einer Ausbeute von 39 % (Abbildung 29).

Eine verschachtelte Wirt-Gast-Struktur auf Basis eines umringten Metallakronen-Sandwichkomplexes präsentierten Raymond und Pecoraro.⁵⁴⁾ In dieser lumineszierenden Verbindung nehmen zwei konisch nach außen gebogene [$\text{Zn}_4\text{Ligand}_4$]-Ringe in sandwichar-

tiger Struktur ein zentrales Lanthanoid(III)ion (Tb, Nd oder Yb) in die Zange. Darüber hinaus legt sich eine weitere, torusförmige [$\text{Zn}_8\text{Ligand}_8$]-Metallakrone rund um die äquatoriale Furche des Sandwichkomplexes. Die Struktur gleicht damit einer bereiften Felge mit dem Lanthanoidion in der Mitte (Abbildung 30).

Die gezielte Synthese verknoteter Koordinationsverbindungen hat weiter Fortschritte gemacht, wie

drei Beispiele aus dem letzten Jahr illustrieren: Leigh und Mitarbeiter stellten die aktiv metalltemplatierte Synthese eines molekularen Kleeblattknotens in guten Ausbeuten vor, dessen Assemblierung auf der Koordination zweier Cu^1 -Ionen mit unterschiedlichen Aufgaben beruht.⁵⁵⁾ Während das erste Cu^1 -Ion dazu dient, das lineare Templat zum Knotenvorläufer zu falten, sorgt das zweite Cu^1 -Ion nicht nur für das Zusammenfinden der bei-

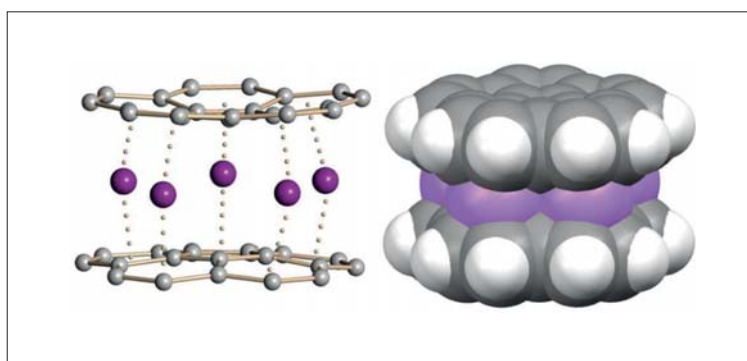


Abb. 28. Sandwich satt: Fünf Lithiumkationen können gleichzeitig zwischen zwei tetraanionische Corannulenmoleküle gepackt werden.⁵²⁾

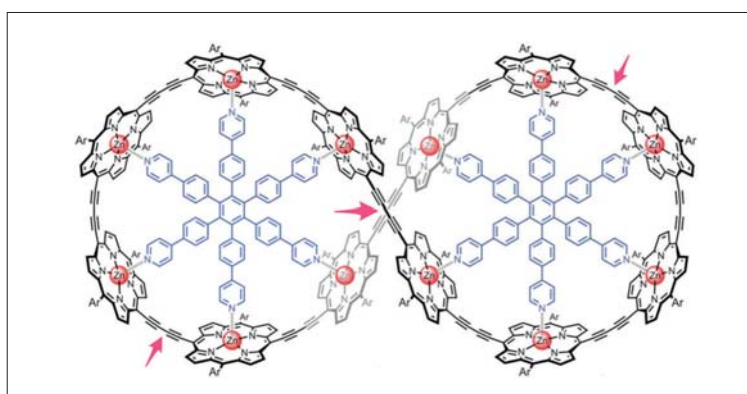


Abb. 29. Resultierende Struktur, nachdem drei lineare Zink-Porphyrin-tetramere um zwei hexafunktionale Template gewickelt und anschließend kovalent (rote Pfeile) verknüpft wurden. Die Template können anschließend abgetrennt werden um den zwölfgliedrigen Makrozyklus freizusetzen.⁵³⁾

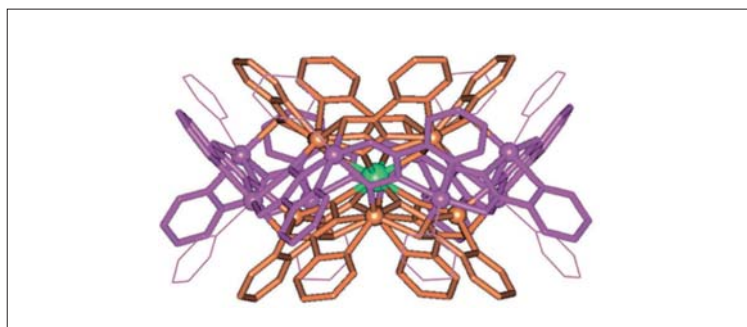


Abb. 30. Zwei konusförmige Metallakronen (orange) nehmen ein Lanthanoidkation (grün) in die Mitte. Eine weitere, größere Metallakrone (violett) legt sich wie ein Reifen um die innere Felge.⁵⁴⁾

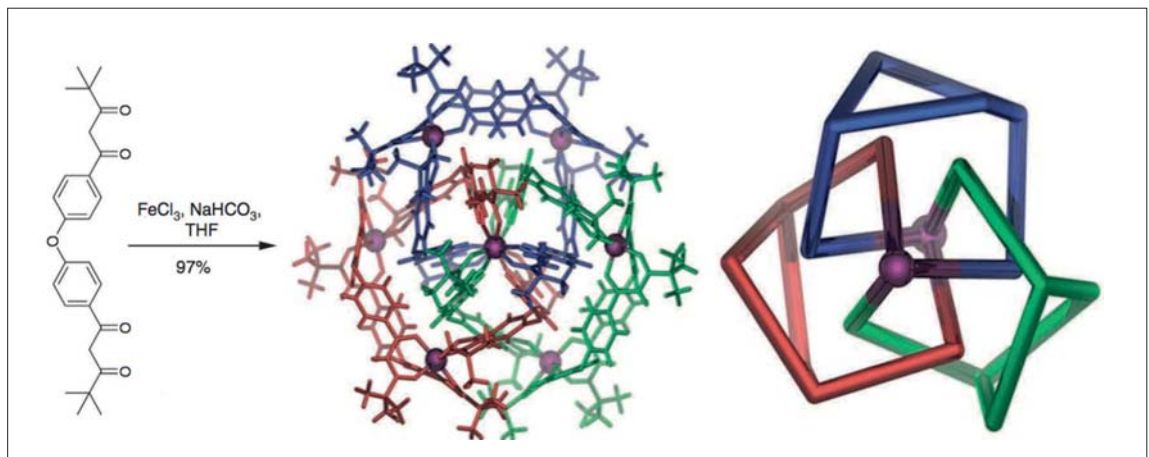


Abb. 31. Zwölf bifunktionale Acetylacetonatliganden falten sich nach Deprotonierung und Koordination von acht Eisen(III)-Zentren zu einer komplizierten Knotenstruktur.⁵⁷⁾

den Ligand-Enden gemäß der erwünschten Topologie, sondern katalysiert zudem die kovalente Verknüpfung der Enden in Form einer makrocyclisierenden Klick-Reaktion.

Aus der gleichen Gruppe kam zudem der Bericht über die Synthese des ersten Fünfknotens (Pentafoil knot). Dieser geht aus dem berühmten Lehn'schen Cyclohelikat durch kovalente Verknüpfung der durch Metalltemplate präorganisierten Ligandenden hervor.⁵⁶⁾

Auf Basis bifunktionaler Acetylacetonatliganden und Eisen(III)-Ionen erhielten Lindoy et al. eine ästhetische, achtkernige Knäuelstruktur in fast quantitativer Ausbeute.⁵⁷⁾ Die Struktur ist ein weiteres Beispiel für die sich langsam abzeichnende Erkenntnis, dass solche komplex verwobenen oder interpenetrierenden Strukturen keine Kuriosität sind, sondern als thermodynamische Produkte das Bestreben der entsprechenden Systeme widerspiegeln, die Bildung großer (lösemittelgefüllter) Hohlräume zu vermeiden (Abbildung 31).

Über ähnlich interpenetrierende Koordinationskäfigstrukturen berichteten im letzten Jahr unter anderem auch Hardie⁵⁸⁾ und Dehnen⁵⁹⁾. In letzterem Beispiel wurde erstmals die Bildung eindimensionaler Ketten von ineinander verschränkten, ikosaedrischen Käfigen im Einkristall beobachtet. Zudem ließ sich mit Festkörper-

NMR- und Röntgenbeugungsmethoden die Fähigkeit der kristallinen Substanz zur Aufnahme von Gastmolekülen untersuchen.

Eine weitere Gruppe von Festkörperstrukturen mit ineinander verwobenen Ketten auf Basis verbrückender 2-iso-Propylimidazolatligenanden und Silber(I)-Kationen, fanden Zhang und Mitarbeiter.⁶⁰⁾ Allein durch Variation von Lösungsmittelgemisch und Kristallisationsmethode entstanden mit diesem höchst einfachen Liganden wahlweise Lagen sinusförmiger Ketten, Fünffach-Helices oder eine Maschendraht-ähnliche Verflechtung im kristallinen Festkörper (Abbildung 32).

Ein Beispiel zur rationalen Synthese von niedrig symmetrischen Nanostrukturen auf Basis selbstorganisierender Koordinationsverbindungen von Lanthanoidkationen stammt von Hamacek et al.⁶¹⁾

Ausgehend von den bekannten Strukturen eines Tripelhelikates und eines tetraedrischen Käfigs synthetisierten sie lange, chimäre Liganden, deren eines Ende zur Helixbildung und das andere zur Käfigassemblierung geeignet ist. Nach Zugabe von Metallionen entstand dann eine Hybridstruktur in der Form des Eiffelturms – mit einem kleinen Schönheitsfehler die Anzahl der Füße betreffend (Abbildung 33).

Bei den Koordinationskäfigen auf Basis von quadratisch-planaren pyridingebundenen d^8 -Kationen bereicherten Fujita et al. ihr umfangreiches Repertoire um ein konzentrisches Käfig-im-Käfig-System. Dieses organisiert sich selbst aus einem tetrakis-monodentaten Liganden und insgesamt 24 Pd^{II} -Kationen in Lösung. Der Ligand trägt dabei zwei längere, abgewinkelte Arme, die zusammen mit 12 Pd^{II} -

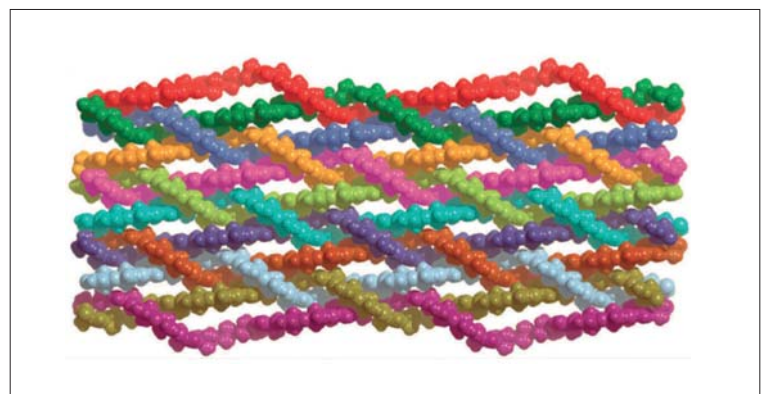


Abb. 32. Dieses Maschendrahtmuster ist nur eine von drei verschiedenen Topologien, die durch Wahl der Kristallisationsmethode von 2-iso-Propylimidazolatligenanden mit Silber(I)-Kationen verwirklicht werden konnte.⁶⁰⁾

Kationen die äußere Sphäre assemblieren, und zwei nach innen ragende, kürzere Arme, die im Inneren des großen Käfigs mit weiteren 12 Pd^{II}-Kationen einen kleineren Käfig analoger Struktur bilden. Die Struktur gleicht damit dem hochsymmetrischen, mehrlagigen Capsid einiger Virusarten.⁶²⁾

Fujita präsentierte im letzten Jahr außerdem einen Lösungsweg aus einem Dilemma der Palladium-Pyridin-basierten Selbstorganisationschemie. Zum einen gründet der Erfolg der quantitativen Selbstorganisation vieler komplexer Architekturen auf der Labilität der Palladium-Pyridin-Bindung. Dies ermöglicht sehr oft die Bildung des thermodynamischen Minimumprodukts durch einfaches Erwärmen. Andererseits steht die Labilität dieser Bindungen manchen Anwendungen im Wege, insbesondere stören meist Bronsted-Säuren oder andere Liganden. Der Ersatz von Palladium durch das kinetisch viel inerte Platin führte bis vor kurzem dagegen oft zu Problemen bei der sauberen Synthese des thermodynamischen Produkts. Einen Trick, um die Ligandenaustauschgeschwindigkeit am Platin aber zumindest für die Assemblierungsphase zu erhöhen, fand Fujita nun darin, der Mischung aus Liganden und Pt^{II}-Salz in hochsiedendem DMSO das schwach saure 2,2,2-Trifluorethanol beizumischen. Dies vereinfacht durch reversible Protonierung der Pyridinliganden im Gleichgewicht die Bildung des thermodynamischen Produkts. Anschließend lässt sich das leicht flüchtige CF₃CH₂OH destillativ sehr einfach von DMSO trennen und die platinbasierte Struktur erhält ihre hohe Stabilität zurück.⁶³⁾

Die katalytisch aktiven supramolekularen Systeme bereicherten Bergman und Raymond im letzten Jahr durch zwei Systeme: Die Verkapselung des Homogenkatalysators [RuCp(PMe₃)(MeCN)₂]⁺ im Inneren eines tetraedrischen, anionischen Käfigs [M₄L₆]¹²⁻ (M = Al^{III}, Fe^{III}, Ga^{III}; L = 1,5-Bis(2,3-di-

hydroxybenzoylamino)-naphthalin) erlaubt die Isomerisierung von Allylalkohol in Wasser mit hohem Turnover, ohne dass sich der metallorganische Katalysator dabei merklich zersetzt.⁶⁴⁾ Wird dem gleichen Käfig dagegen der Gold(I)-Komplex [Me₃PAu]⁺ zugesetzt, eignet sich das System für die Katalyse von Hydroalkoxylierungsreaktionen in wässriger Lösung.⁶⁵⁾

Aoki et al. berichteten von Synthese und katalytischer Aktivität eines hochfunktionalisierten Konstrukts aus vier doppelt cyclensubstituierten 2,2'-Bipyridyl-Liganden. Diese sind über vier Zinkionen jeweils paarweise durch zwei verbrückende Cyanursäureliganden und π - π -Stapelwechselwirkungen zu rechteckigen Flächen verbunden.⁶⁶⁾ Die beiden Flächen wieder-

um dimerisieren über Wasserstoffbrückenbindungen und zwei μ -[Cu₂(OH)₂]-Zentren, welche von den Bipyridineinheiten gebunden werden, zu einem quaderförmigen Konstrukt. Dieses ist auch in wässriger Lösung stabil. Die Kupfereinheiten ähneln dabei denen im dinuklearen Metalloenzym Phosphatase, und tatsächlich eignet sich das artifizielle System für die selektive Hydrolyse von Phosphatmonoestern (Abbildung 34).

Besondere Gastbindungseigenschaften zeigte eine würfelförmige Kapsel von Nitschke et al., die sich in DMF aus sechs porphyrinbasierten quadratischen, tetrakisbidentaten Liganden und acht Eisen(II)-Ionen bildet. Jede Ecke des Würfels besteht somit aus einem oktaedrischen Eisenkomplex, jede



Abb. 33. Die Kombination von helix- und käfigbildenden Armen in einem Liganden erlaubt die Synthese von lanthanoidzentrierten, supramolekularen Eifeltürmchen.⁶¹⁾

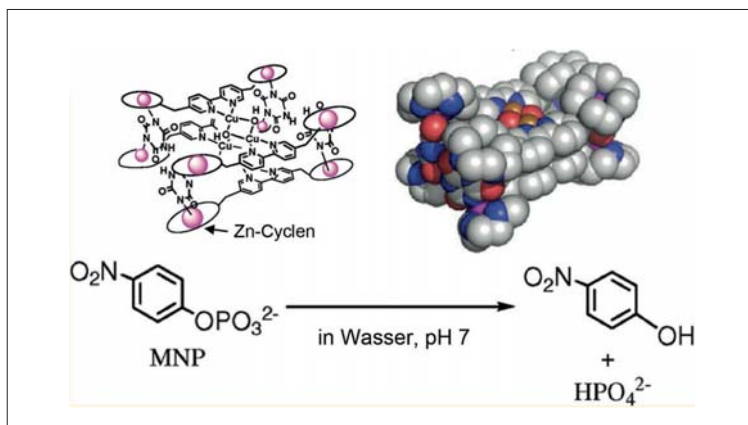


Abb. 34. Viele verschiedene Komponenten ordnen sich zu einer supramolekularen Phosphatase.⁶⁶⁾

Seitenwand wird von einem Porphyrin begrenzt. Die Kapsel bindet große, aromatische Gäste und Fullerene. Dabei binden Dreifachstapel von Coronen und das eiförmige C_{70} interessanterweise besser als C_{60} ; letzteres können sie sogar aus dem Innern der Kapsel verdrängen.⁶⁷⁾

C_{60} selbst ist ja seit langem als (recht schwer zugänglicher) Wirt für verschiedene Metallionen, Edelgas- und Stickstoffatome bekannt. Dieser Gastfamilie fügten Murata et al. im letzten Jahr ein einzelnes Wassermolekül hinzu, das über mehrere fullerenöffnende und wieder schließende Schritte ins Innere geschleust wurde.⁶⁸⁾

Die Aufnahme von (funktionalisierten) Fullerenmolekülen in das

Innere von Kohlenstoffnanoröhren wird seit einigen Jahren erforscht. Der Aufnahmeprozess lässt sich mit Transmissionselektronenmikroskopie sichtbar machen. Schröder und Khlobystof zeigten nun eine elegante Methode, um ein Übergangsmetallion in den Fängen eines ligandtragenden Fullerenmoleküls in das Innere einer Nanoröhre zu schmuggeln.⁶⁹⁾ Die Methode verspricht, die Dotierung der elektronisch interessanten Nanoröhren mit Metallionen zu vereinfachen (Abbildung 35).

Auch an die Außenwand von Kohlenstoffnanoröhren gebundene Metallkomplexe können interessante Eigenschaften aufweisen. Li und Sun zeigten, dass Rutheniumkomplexe, die mit Pyrenein-

heiten über π -Wechselwirkungen an die Oberfläche von Nanoröhren gebunden werden, in einer Elektrolysezellen die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff katalysieren.⁷⁰⁾

Eindimensionale Metallstapelverbindungen sind kein alter Hut, sondern erfreuen sich insbesondere im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der molekularen Elektronik oder Photovoltaik wieder großer Beliebtheit. Ritter et al. polymerisierten nun zweikernige Palladium(II)-Verbindungen mit zwei verbrückenden Acetatliganden durch Anwendung des starken Oxidationsmittels XeF_2 zu Ketten von ligandstabilisierten Pd^{III} -Kationen. Diese sind auch in Lösung stabil genug, um sie mit Spincoa-

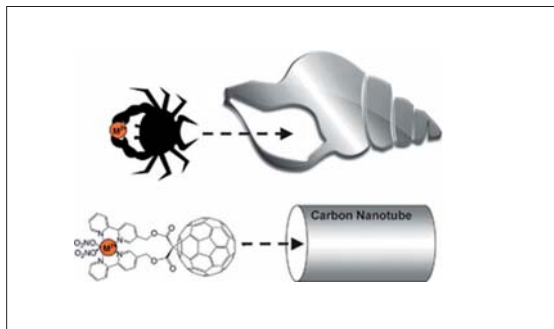


Abb. 35. Wie ein Einsiedlerkrebs schnappt sich das ligandmodifizierte Fulleren ein Übergangsmetallkation und verkriecht sich damit in das Innere einer Kohlenstoffnanoröhre.⁶⁹⁾

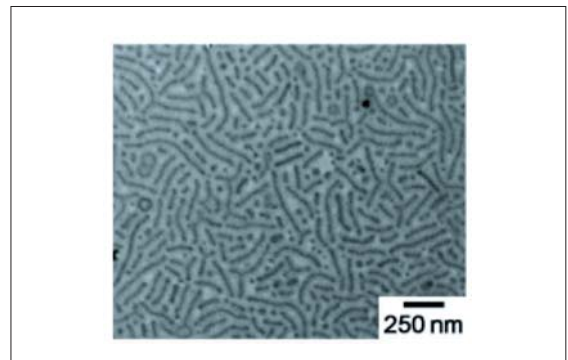


Abb. 36. Nanowürmer aus polymerstabilisiertem Berliner Blau.⁷²⁾

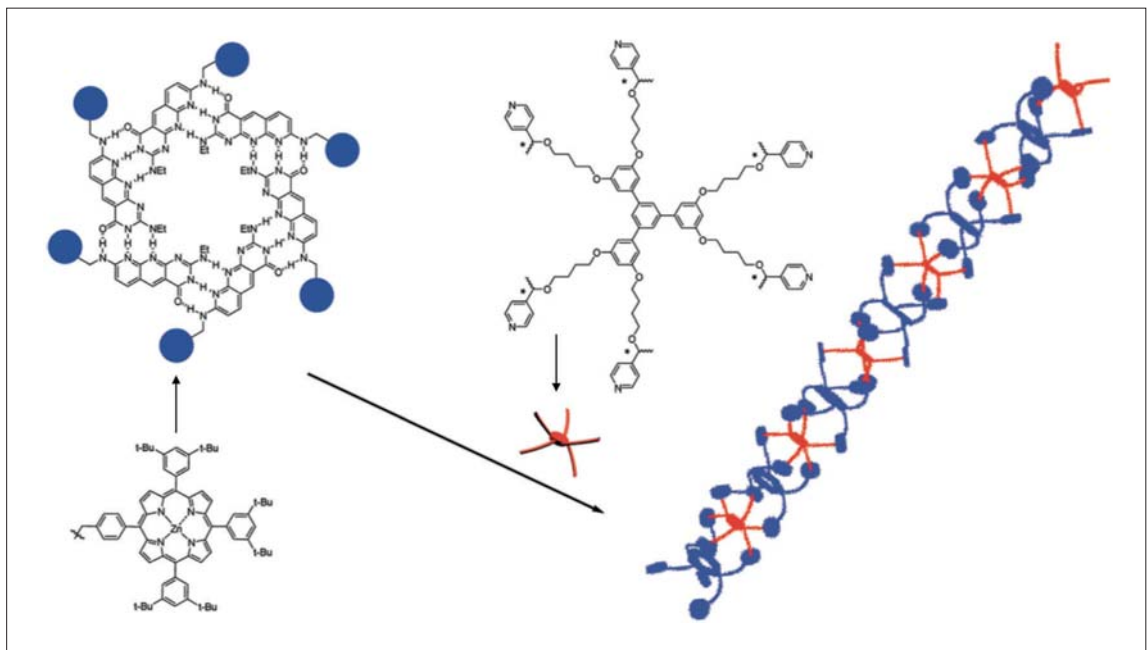


Abb. 37. Recht kompliziert aufgebaut, aber ziemlich stabil: Die Kombination von wasserstoffbrückengebundenen Rosetten mit Zinkporphyrinarmen und sternförmigen, hexakis-monodentaten Pyridinliganden führt zu supramolekularen Copolymeren.⁷⁵⁾

ting-Methoden auf Substrate aufzutragen.⁷¹⁾

Ebenfalls von Interesse für elektronische sowie optische und magnetische Anwendungen sind die Verbindungen aus der Klasse des Berliner Blaus $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$. In seiner Grundform ist dieses Koordinationsnetzwerk jedoch schwer zu verarbeiten. MacLachlan und Mitarbeiter setzten diese Substanzklasse mit einem kationischen Bipyridinium-Block-Copolymer zu einem löslichen, amphiphilen Material um, das gemäß Transmissionselektronenmikroskopie in mehreren hundert Nanometer langen Wurmstrukturen vorliegt (Abbildung 36).⁷²⁾

Ineinander verzahnte Fasern auf Basis neutraler, quadratisch-planarer Platin(II)-Komplexe, die an einer Seite verzweigte, lange Alkanketten tragen, lassen sich nach Strassert und De Cola als selbstorganisierte Gele aus Lösung abscheiden. Bemerkenswerterweise sind die Verbindungen in Lösung nicht emittierend. Dagegen zeigt das gebildete dreidimensionale Faseretzwerk als weiches Material nach Anregung bei 420 nm eine starke Lumineszenz mit einer Quantenausbeute von 90 %.⁷³⁾ Die einfache Synthese und Verarbeitung aus Lösung ermöglicht es, lumineszierende Filme herzustellen und sie in organischen Leuchtdioden zu verwenden.

Kuroiwa und Masaoka beschäftigten sich mit der Selbstassemblierung von Faser- und Lamellenstrukturen auf der Basis gemischtvalenter, zweikerniger Rutheniumkomplexe mit amphiphilen Gegengenen. Die gegenseitige Ausrichtung und nanoskopische Anordnung der Koordinationseinheiten hat in dem beschriebenen System Auswirkungen auf die Morphologie und Farbe des Materials. Schüteln und anschließendes Ruhen der Lösungen reicht dabei aus, um zwischen den verschiedenen Zuständen des Systems hin und her zu schalten.⁷⁴⁾

Ein interessantes Design liegt den von Zhao, Ma und Li beschrie-

benen chiralen supramolekularen Copolymeren zugrunde.⁷⁵⁾ Sie versahen wasserstoffbrückegebundene, planare, hexamere Rosetten mit sechs radial nach außen weisenden Zink-Porphyrin-Einheiten. Dieser Einheit setzten sie sternförmige Hexapyridinliganden zu, und über einen Multivalenz-Selbstassemblierungsprozess bildeten sich stabile Ketten mit alternierender Anordnung der beiden komplementären, hexafunktionalen Bausteine (Abbildung 37).

Gröhn und Schmuck stellten ebenfalls ein supramolekulares Polymer vor, das sich für seine Bildung sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch der dazu orthogonalen Koordinationschemie bedient.⁷⁶⁾ Grundlage ist ein bifunktionelles Monomer, das an seinem einen Ende über Fe^{II} -Ionen dimerisierbare Terpyridineinheiten und am anderen Ende selbstkomplementäre Zwitterionen trägt. Der wasserstoffbrückegebundene Zusammenhalt letzterer Einheiten lässt sich dabei reversibel über die Änderung des pH-Wertes schalten. Die supramolekulare Polymerisation erfolgt über ringförmige Intermediate zu langen Ketten, welche weiter zu großen, sphärischen Nanostrukturen aggregieren.

Ein durch Bestrahlung heilbares, supramolekulares Polymer stellten Rowan und Weder vor.⁷⁷⁾ Über lange Alkylketten kovalent gebundene Dimere des tridentaten Chelatliganden 2,6-Bis(1'-methylbenzimidazolyl)pyridin bilden nach Zugabe von Zink(II)-Kationen ein phasensepariertes Netzwerk. Risse im makroskopischen Polymer heilen durch direktes Bestrahlen mit UV-Licht. Vermutlich erhitzt die Absorption der Strahlung das Molekül lokal, und dies beschleunigt den Ligandenaustausch an den Metallzentren, wodurch sich das Koordinationsnetzwerk reorganisiert und sich die Fehlstellen schließen. Da die Methode selbst Polymerfilme heilt, die unter extremer mechanischer Last stehen, sind technische Anwendungen dieses Konzepts in Reichweite.

Robert Wolf, Jahrgang 1977, ist seit dem Jahr 2011 Professor für anorganische Chemie an der Universität Regensburg. Er



promovierte an der Universität Leipzig bei Evamarie Hey-Hawkins und absolvierte Postdoc-Aufenthalte bei Philip P. Power an der University of California, Davis, und Koop Lammertsma an der Vrije Universiteit Amsterdam. Von 2008 bis 2011 leitete er eine Nachwuchsgruppe an der Universität Münster im Umfeld von Werner Uhl. Seine Forschung beschäftigt sich mit der Chemie reaktiver, niedervalenter Übergangsmetallverbindungen und mehrkerniger Übergangsmetallpolyhydride.

Guido Clever, Jahrgang 1976, ist seit dem Jahr 2010 Juniorprofessor für anorganische Chemie an der Universität Göttingen. Er studierte in Heidelberg,



wechselte zur Promotion in die Arbeitsgruppe von Thomas Carell nach Marburg und zog mit diesem an die LMU München um, wo er 2006 seine Promotion abschloss. Von 2007 bis 2009 war er – gefördert durch JSPS und die Humboldt-Stiftung – Postdoc bei Mitsuhiro Shionoya an der Universität Tokio. Anschließend war er dort Assistant Professor. Seine Forschungsinteressen zur supramolekularen Koordinationschemie umfassen Design, Synthese und Wirt-Gast-Chemie niedrigsymmetrischer und verwobener Käfigstrukturen sowie die Synthese metallvermittelter DNA-Nanoarchitekturen.

Literatur

- 1) X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5078–5082.
- 2) S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Angew. Chem.* 2012, 124, 1024–1029.
- 3) T. M. Powers, A. R. Fout, S.-L. Zheng, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3336–3338.
- 4) A. R. Fout, Q. Zhao, D. J. Xiao, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 16750–16753.
- 5) J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer, J. M. Smith, *Science* 2011, 331, 1049–1052.
- 6) B. Askevold, J. T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, E. Herdtweck, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* 2011, 3, 532–537.
- 7) Y. Tulchinsky, M. A. Iron, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Nat. Chem.* 2011, 3, 525–531.
- 8) K. Müther, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12442–12444.
- 9) D. Heitmann, T. Pape, A. Hepp, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11118–11120.



- 10) T. Shima, Y. Luo, T. Stewart, R. Bau, G. J. McIntyre, S. A. Mason, Z. Hou, *Nat. Chem.* 2011, 3, 814–820.
- 11) M. V. Butovskii, O. L. Tok, V. Bezugly, F. R. Wagner, R. Kempe, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7837–7698.
- 12) S. Fortier, J. R. Walensky, G. Wu, T. W. Hayton, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6894–6897.
- 13) O. J. Cooper, D. P. Mills, J. McMaster, F. Moro, E. S. Davies, W. Lewis, A. J. Blake, S. T. Liddle, *Angew. Chem.* 2011, 123, 2431–2434.
- 14) J.-C. Tourneux, J.-C. Berthet, T. Cantat, P. Thuéry, N. Mézailles, M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6162–6165.
- 15) A. M. Chapman, M. F. Haddow, D. F. Wass, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8826–8829.
- 16) J. L. Fillol, Z. Codolà, I. Garcia-Bosch, L. Gómez, J. J. Pla, M. Costas, *Nat. Chem.* 2011, 3, 807–813.
- 17) M. M. Konnick, N. Decharin, B. V. Popp, S. S. Stahl, *Chem. Sci.* 2011, 2, 326–330.
- 18) X. Cai, S. Majumdar, G. C. Fortman, C. S. J. Cazin, A. M. Z. Slawin, C. Lhermitte, R. Prabhakar, M. E. Germain, T. Palluccio, S. P. Nolan, E. V. Rybak-Akimova, M. Temprado, B. Captain, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1290–1293.
- 19) R. Huacuja, D. J. Graham, C. M. Fafard, C.-H. Chen, B. M. Foxman, D. E. Herbert, G. Alliger, C. M. Thomas, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3820–3823.
- 20) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* 2011, 334, 780–783.
- 21) C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7421–7424.
- 22) E.-M. Schnöckelborg, J. J. Weigand, R. Wolf, *Angew. Chem.* 2011, 123, 6787–6790.
- 23) M. D. Walter, J. Grunenber, P. S. White, *Chem. Sci.* 2011, 2, 2120–2130.
- 24) a) P. Stoppioni, F. Mani, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* 1974, 11, 227–230;
b) C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *J. Organomet. Chem.* 1988, 354, C19–C22.
- 25) A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* 2011, 333, 1733–1736.
- 26) R. Langer, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* 2011, 123, 2168–2172.
- 27) R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* 2011, 123, 10122–10126.
- 28) J. P. Krogman, B. M. Foxman, C. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 14582–14585.
- 29) J. S. Silvia, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* 2011, 2, 1474–1479.
- 30) E. M. Matson, W. P. Forrest, P. E. Fanwick, S. C. Bart, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4948–4954.
- 31) S. J. Zuend, O. P. Lam, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 10814–10818.
- 32) A. Caballero, E. Despagnet-Ayoub, M. Mar Díaz-Requejo, A. Díaz-Rodríguez, M. E. González-Núñez, R. Mello, B. K. Muñoz, W.-S. Ojo, G. Asensio, M. Etienne, P. J. Pérez, *Science* 2011, 332, 835–838.
- 33) A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, M. P. Coles, L. Maron, T. Davin, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7013–7015.
- 34) Y. Lee, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4438–4446.
- 35) A. B. Chaplin, J. C. Green, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 13162–13168.
- 36) J. Choi, D. Y. Wang, S. Kundu, Y. Choliy, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Science* 2011, 332, 1545–1548.
- 37) R. Ahuja, B. Punji, M. Findlater, C. Supplee, W. Schinski, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Nat. Chem.* 2011, 3, 167–171.
- 38) V. N. Cavaliere, M. G. Crestani, B. Pinter, M. Pink, C.-H. Chen, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10700–10703.
- 39) S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuzcek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 16243–16250.
- 40) S. Kume, H. Nishihara, *Chem. Commun.* 2011, 415–417.
- 41) Y. Filinchuk, B. Richter, T. R. Jensen, V. Dmitriev, D. Chernyshov, H. Hagemann, *Angew. Chem.* 2011, 123, 11358–11362.
- 42) D. Pinkowicz, R. Podgajny, B. Gawel, W. Nitek, W. Łasocha, M. Oszajca, M. Czaplak, M. Makarewicz, M. Bakanda, B. Sieklucka, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4059–4063.
- 43) S.-I. Ohkoshi, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, S. Takano, H. Tokoro, *Nat. Chem.* 2011, 3, 564–569.
- 44) J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nat. Chem.* 2011, 3, 538–542.
- 45) S. L.-F. Chan, L. Shek, J.-S. Huang, S. S.-Y. Chui, R. W.-Y. Sun, C.-M. Che, *Angew. Chem.* 2011, doi: 10.1002/ange.201106065.
- 46) L. Zhang, W. Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11240–11248.
- 47) Y. Liu, C. Hu, A. Comotti, M. D. Ward, *Science* 2011, 333, 436–440.
- 48) T. Liu, M. L. K. Langston, D. Li, J. M. Pigga, C. Pichon, A. M. Todea, A. Müller, *Science* 2011, 331, 1590–1592.
- 49) S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1471–1474.
- 50) J. Bacsá, R. J. Less, H. E. Skelton, Z. Soracevic, A. Steiner, T. C. Wilson, P. T. Wood, D. S. Wright, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8429–8432.
- 51) A. A. Fyfe, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* 2011, 123, 7922–7926.
- 52) A. V. Zabula, A. S. Filatov, S. N. Spisak, A. Y. Rogachev, M. A. Petrukhina, *Science* 2011, 333, 1008–1011.
- 53) M. C. O'Sullivan, J. K. Sprafke, D. V. Kondratuk, C. Rinfrey, T. D. W. Claridge, A. Saywell, M. O. Blunt, J. N. O'Shea, P. H. Beton, M. Malfois, H. L. Anderson, *Nature* 2011, 469, 72–75.
- 54) J. Jankolovits, C. M. Andolina, J. W. Kampf, K. N. Raymond, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9834–9838.
- 55) P. E. Barran, H. L. Cole, S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. R. McGonigal, M. D. Symes, J. Wu, M. Zengerle, *Angew. Chem.* 2011, 123, 12488–12492.
- 56) J.-F. Ayme, J. E. Beves, D. A. Leigh, R. T. McBurney, K. Rissanen, D. Schultz, *Nat. Chem.* 2012, 4, 15–20.
- 57) F. Li, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, R. B. Macquart, G. V. Meehan, *Nat. Commun.* 2011, 2, 205.
- 58) J. J. Henkelis, T. K. Ronson, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Chem. Commun.* 2011, 6560–6562.
- 59) J. Heine, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10018–10021.
- 60) J.-P. Zhang, X.-L. Qi, C.-T. He, Y. Wang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.* 2011, 4156–4158.
- 61) B. E. Aroussi, S. Zebret, C. Besnard, P. Perrotet, J. Hamacek, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10764–10767.
- 62) Q.-F. Sun, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* 2011, 123, 10502–10505.
- 63) D. Fujita, A. Takahashi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 13317–13319.
- 64) C. J. Brown, G. M. Miller, M. W. Johnson, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11964–11966.
- 65) Z. J. Wang, C. J. Brown, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 7358–7360.
- 66) M. Zulkefeli, A. Suzuki, M. Shiro, Y. Hisamatsu, E. Kimura, S. Aoki, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10113–10123.
- 67) W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* 2011, 123, 3541–3545.
- 68) K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* 2011, 333, 613–616.
- 69) J. Fan, T. W. Chamberlain, Y. Wang, S. Yang, A. J. Blake, M. Schröder, A. N. Khlobystov, *Chem. Commun.* 2011, 5696–5698.
- 70) F. Li, B. Zhang, X. Li, Y. Jiang, L. Chen, Y. Li, L. Sun, *Angew. Chem.* 2011, 123, 12484–12487.
- 71) M. G. Campbell, D. C. Powers, J. Raynaud, M. J. Graham, P. Xie, E. Lee, T. Ritter, *Nat. Chem.* 2011, 3, 949–953.
- 72) X. Roy, J. K. H. Hui, M. Rabnawaz, G. Liu, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1635–1640.
- 73) C. A. Strassert, C.-H. Chien, M. D. Galvez Lopez, D. Kourkoulos, D. Hertel, K. Meerholz, L. De Cola, *Angew. Chem.* 2011, 123, 976–980.
- 74) K. Kuroiwa, M. Yoshida, S. Maseoka, K. Kaneko, K. Sakai, N. Kimizuka, *Angew. Chem.* 2012, 124, 680–683.
- 75) S.-G. Chen, Y. Yu, X. Zhao, Y. Ma, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 11124–11127.
- 76) G. Gröger, W. Meyer-Zaika, C. Böttcher, F. Gröhn, C. Ruthard, C. Schmuck, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8961–8971.
- 77) M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* 2011, 472, 334–337.